

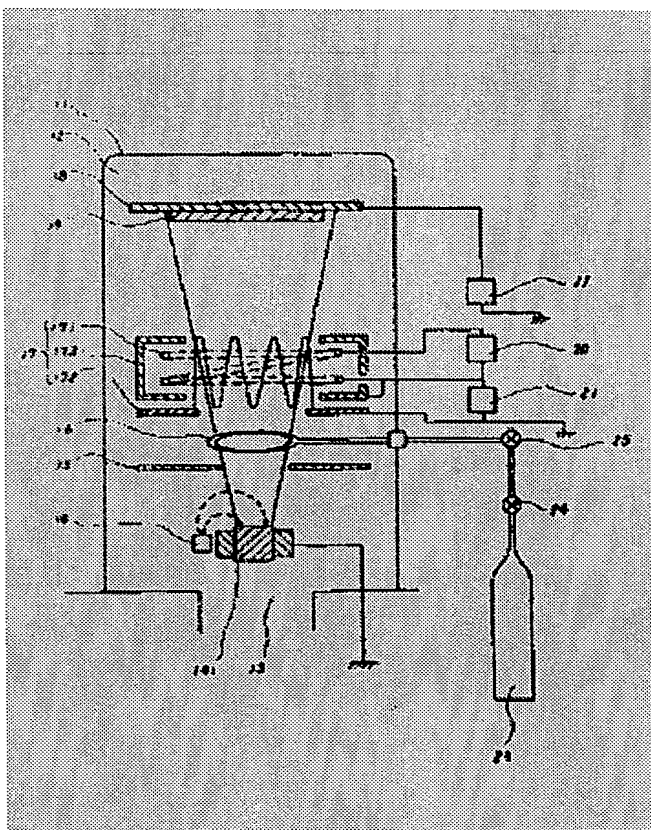
# MANUFACTURE OF THIN FILM SEMICONDUCTOR

**Patent number:** JP58063129  
**Publication date:** 1983-04-14  
**Inventor:** YAMANAKA KAZU; others: 03  
**Applicant:** SEKISUI KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
- international: H01L21/203; H01L31/04  
- european:  
**Application number:** JP19810161429 19811009  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP58063129

**PURPOSE:** To simply and continuously obtain the semiconductor, as a photo electromotive force element, of high quality by a method wherein high energy is applied to a germanium ion, a hydrogen gas ion and the like under high vacuum condition, they are collided with the surface of an electrode substrate, and a thin film consisting of amorphous germanium is formed.

**CONSTITUTION:** The electrode substrate 19 is arranged on a substrate holder 18, polycrystalline germanium and arsenic, or polycrystalline germanium and gallium are fed to the crucible 141 of an electron beam vapping source 14, and air is evacuated from an exhaust port 13 using a device on an exhaust system. Then, the materials in the crucible 141 are evaporated by operating the electron beam vapping source 14, the atomic type particles of said materials and the introduced hydrogen gas are brought into an ionized state by collision ionization or dissociation using the high speed electron sent from an electron generator 17. Negative DC high voltage is applied to the ionized hydrogen ion and the monoatomic ion of the substrate holder 18 from the power source 22.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**BEST AVAILABLE COPY**

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—63129

① Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 21/203  
31/04

識別記号

庁内整理番号  
7739—5F  
7021—5F

③ 公開 昭和58年(1983)4月14日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ 薄膜半導体の製造方法

⑦ 発明者 堀田正裕

大阪市淀川区本庄東3丁目7番  
1—1001号

② 特 願 昭56—161429

② 出 願 昭56(1981)10月9日

② 発明者 山中計

京都市西京区上野中町9番地の  
1

⑦ 発明者 上坂外志夫

京都府乙訓郡大山崎町円明寺8  
番1号

② 発明者 新貝健

枚方市牧野本町2丁目18番21号

⑦ 出願人 積水化学工業株式会社

大阪市北区西天満2丁目4番4  
号

明 細 書

発明の名称

薄膜半導体の製造方法

特許請求の範囲

- 1  $10^{-5}$  トーラ以下の高真空に排気された真空容器内に、 $8 \times 10^{-4}$  トーラから  $1 \times 10^{-3}$  トーラの範囲の分圧を有する様に水素ガスを導入し、該導入された水素ガスと、ゲルマニウムとヒ素又はゲルマニウムとガリウムとが加熱蒸発された蒸気化物質とに加速電子を衝突させて電離若しくは解離させ、かくして生成した水素ガスイオン及び蒸気化物質の単原子イオンに電界効果により高エネルギーを付与して電極基材上に射突させて薄膜ゲルマニウムを形成することを特徴とする薄膜半導体の製造方法。
- 2 水素ガスイオン及び蒸気化物質の単原子イオンに付与される高エネルギーが10 eVないし8 KeVの範囲である第1項記載の製造方法。
- 3 ゲルマニウム対ヒ素又はゲルマニウム対ガリウムの量的比率が  $1:1 \times 10^{-3}$  である第1項、

記載の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明はゲルマニウム薄膜半導体とくに光起電力素子用薄膜半導体の製造方法に関するものである。

従来、ゲルマニウム光起電力素子用の半導体の製造方法としては、ゲルマニウム熔融体から結晶成長させた単結晶インゴットを輪切りにしたゲルマニウムウエハ若しくはリボン結晶等を基板としてこの基板に不純物の拡散等を行なう方法やGeSi<sub>3</sub>に不純物を添加したガス中のグロー放電により不純物制御された非晶質ゲルマニウム半導体薄膜を形成させる方法等が知られている。しかしながら、単結晶を基板とする前者の場合は単結晶を形成させる段階及び光起電力素子を形成する段階において複雑な工程を必要とするため、得られる光電素子は非常に高価なものになるという問題点があった。

一方、GeSi<sub>3</sub>のグロー放電分解法で作成される非晶質ゲルマニウムを用いる後者の方法は薄

膜化が容易なため、数ミクロンのものの作成が可能であり、原材料や電力エネルギーが少なくて済み、且つ結晶質半導体では困難であつた連続生産や大面積化も可能であり、そして該非晶質半導体の形成方法としては、グロー放電分解法が広く採用されているほかにスパッタリング法が提案されている。しかしながら、グロー放電分解法及びスパッタリング法はともにGeH<sub>4</sub>又は水素もしくはアルゴンガスの数トールから10<sup>-2</sup>トール程度の比較的真空度の低い低圧雰囲気中に於るプラズマを利用してゐるため、形成されるゲルマニウム膜の膜質が悪くなつたり、又、プラズマ制御の困難性から生ずる物性上のバラツキや不均一性が生じる等の難点を有し、廉価な光起電力素子を大面積で連続生産するには、未だ解決しなければならない問題点を多く残してゐた。

本発明は上記グロー放電法及びスパッタリング法による非晶質ゲルマニウム薄膜半導体の製造方法に於ける問題点を解消して、とくに光起

-3-

で該素子はソフトキーバリア型のものであり、図中1は基材であり、該基材としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリパラベン酸等の高分子材料、ガラス、磁器、陶器等のセラミックス材料或いはアルミニウム、ステンレススチール等の金属材料などのフィルム状物又は薄板状物から構成される。2は基板端子電極であり、該基板端子電極2はその上に形成される薄膜半導体層3に対してオーミックコンタクトが得られるような金属材料で形成されており、該形成は通常金属蒸着の手法によつて行われる。

そして上記金属材料としては、その上に形成される薄膜半導体層3がn型非晶質ゲルマニウムである場合はステンレス等を含む金属材料が好ましい。上記基材1と基板端子電極2とにより電極基板が形成される。薄膜半導体層3は本

-5-

電力素子として品質のすぐれた非晶質ゲルマニウム薄膜半導体を連続的に生産出来、しかも大面積化が可能な薄膜半導体の製造方法を提供することを目的としてなされたものである。

すなわち本発明の要旨は、10<sup>-5</sup>トール以下の高真空に排気された真空容器内に、 $8 \times 10^{-4}$ トールから $1 \times 10^{-5}$ トールの範囲の分圧を有する様に水素ガスを導入し、該導入された水素ガスとゲルマニウムとヒ素又はゲルマニウムとガリウムとが加熱蒸発された蒸気化物質とに加速電子を衝突させて電離若しくは解離させ、かくして生成した水素ガスイオン及び蒸気化物質の原子イオンに電界効果により高エネルギーを付与して電極基板上に付着させて薄膜ゲルマニウムを形成することを特徴とする薄膜半導体の製造方法に存する。

以下図面を参照しながら本発明の薄膜半導体の製造方法について説明する。

第1図は本発明方法で製造された薄膜半導体を用いられた光起電力素子の一例を示す断面図

-4-

発明方法により形成される非晶質ゲルマニウムよりなる層であり、該層はn型若しくはp型半導体となされるか若しくは、真性半導体、n型半導体及びp型半導体の三者の中の二者以上が適宜組合わされて積層されたものである。

薄膜半導体層3をn型のものとするには本発明方法において加熱蒸発させる物質としてゲルマニウムとヒ素を用いればよく、又、p型のものとするにはゲルマニウムとガリウムとを用いればよく、又真性半導体とするにはゲルマニウムのみを用いればよい。

又、薄膜半導体層3の厚さは数千オングストロームから数ミクロンのオーダーの範囲とするのが好ましい。

次に第1図において4は薄膜半導体層3との間でソフトキーバリアを形成する金属薄膜であり、該薄膜4は100オングストロームから数ミクロンの範囲の厚さに蒸着されて形成されるのがよい。そして該薄膜4を構成する金属材料としてはプラチナや金等が好適である。金属

-6-

薄膜4上にはクシ形又は線状等の構造の電流収束用の対向極子電極5が配設されており、又、6は必要に応じて最上層に蒸着形成などによって設けられていてもよい反射防止膜である。

本発明で製造された薄膜半導体の光起電力素子への適用例として第1図を示したが、これに限定されることはなく他の形式の光起電力素子に適用することも可能である。

次に、本発明方法を実施するための装置の一例を示す第2図にもとずいて説明するに、

第2図に示される装置においては、

真空槽11内の真空室12は排気口13に連結される排気系装置(油回転ポンプ、油拡散ポンプ等で構成されているが、図示されていない)によつて $1 \times 10^{-7}$  トールまでの高真空に排気されることが可能になされており、そして真空室12には電子ビーム蒸発源14(電源回路等は図示されていない)蒸発板15、ループ状のガス導入管16、電子発生装置17、基板ホルダー18、及びそれに取り付けられた電極基板

—7—

目的とする半導体の種類によつて選択される。ゲルマニウム対ヒ素又はガリウムの使用割合としては、 $1:10^{-2} \sim 1:10^{-3}$  の重量比率で用いるのが好ましい。次いで電子ビーム蒸発源14を動作させてルツボ141内の物質を蒸気化させ、該物質の原子状粒子と導入された水素ガスを電子発生装置17からの高速電子により衝突電離若しくは解離せしめてイオン化させる。

なお、電子発生装置17はフィラメント171、メッシュ状電極172及びガート電極173から構成されており、本実施例では電源21により $\sim 6000$  Vの直流電位を与えられたフィラメント171に、電源20により10 V, 30 Aの交流電流を通電し加熱せしめ熱電子を発生させると共にメッシュ状電極172を接地することにより上記熱電子を電界加速させて高速電子を発生する様になされている。

前記によりイオン化された水素イオン及び蒸気化物質の単原子イオンに対し、基板ホルダー18に電源22により負の直流高電圧を印加す

-8-

19が設置されており、更に真空槽11の外方には、装置を動作させるための電源20～22とその回路、ループ状ガス導入管16にバルブ24, 25によつて切換及び流量調節可能に接続された水素が充填されたポンペ28が設置されている。

本発明にもとずいて薄膜半導体を製造するには、第2図に示す様に電極基板19を基板ホルダー18に配設し、電子ビーム蒸発源14のルツボ141に多結晶ゲルマニウム、多結晶ゲルマニウムとヒ素又は多結晶ゲルマニウムとガリウムを供給し、次いで排気口13から排気系装置によつて排気を行なつて真空室によつて排気を行なつて真空室12を $1 \times 10^{-8}$  トール好ましくは $1 \times 10^{-7}$  トールよりも高度の高真空となし、真空度が安定したところでガス導入管16よりバルブ24, 25を調節しながら水素ガスを分圧が $8 \times 10^{-6}$  トールから $1 \times 10^{-8}$  トールの範囲になる様に導入する。

又、加熱蒸発される物質の種類については、

—9—

ること高エネルギーを付与し、電極基板19表面に入射せしめ、かくして薄膜半導体である非晶質のゲルマニウム薄膜を形成させるのである。

しかして本発明における高エネルギーとしては、運動エネルギーが常温に於て10 eVから8 KeVまでの範囲のものが好適であり、この様な高エネルギーが付与された水素イオン及びゲルマニウムイオン等が基板19表面に入射されることにより、半導体としての性能を有する非晶質のゲルマニウム薄膜が形成されるのである。又、高エネルギーを付与するために基板ホルダー18に印加される負の直流電圧は次式を満足するのがよい。

$$0.01 \leq |V_a| \leq 100 - \frac{1}{84} TS$$

(但し、 $V_a$ は印加される負の直流電圧(KV)、 $TS$ は基板温度( $^{\circ}K$ )である。)

本発明の薄膜半導体の製造方法は上述の通りの方法であり、高真空の条件下でゲルマニウムイオン、水素ガスイオン等が高エネルギーを付

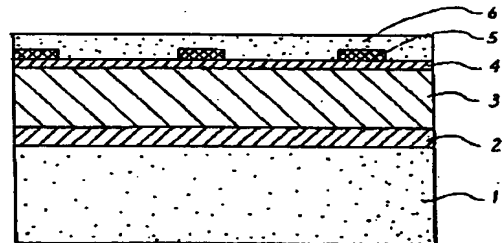
-10-

与して電極基板上に射突させることにより非晶質ゲルマニウムからなる薄膜を形成させることにより、特に光起電力素子としてすぐれた性質の半導体を高品質で簡単にしかも連続的に得ることが出来、さらに大面積化も容易なるものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明方法で製造された薄膜半導体が用いられた光起電力素子の一例を示す断面図、第2図は本発明方法を実施するための装置の一例を示す説明図である。

1…基材、2…基板端子電極、3…薄膜半導体層、4…金属薄膜、5…対向端子電極、6…反射防止膜、12…真空室、14…電子ビーム源、16…ループ状ガス導入管、17…電子発生装置、18…基板ホルダー、19…電極基板、20～23…電源、23…ポンプ、24、25…バルブ



第2図

